

①9 BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENTAMT

⑫ Patentschrift
⑪ DE 3405431 C2

⑤ Int. Cl. 4:
G01 N 27/50
C 12 M 1/36

②1 Aktenzeichen: P 34 05 431.6-52
②2 Anmeldetag: 15. 2. 84
④3 Offenlegungstag: 28. 3. 85
④5 Veröffentlichungstag
der Patenterteilung: 26. 11. 87

Innerhalb von 3 Monaten nach Veröffentlichung der Erteilung kann Einspruch erhoben werden

③0 Unionspriorität: ③2 ③3 ③1
07.09.83 CH 4889-83

⑦3 Patentinhaber:
Proton AG, Zug, CH

⑦4 Vertreter:
Henkel, G., Dr.phil.; Feiler, L., Dr.rer.nat.; Hänzle, W.,
Dipl.-Ing., Pat.-Anw., 8000 München

⑦2 Erfinder:

Brinkmann, Heinz-Jürgen, 6000 Frankfurt, DE;
Bühler, Hans, Dr., Mettmenstetten, CH; Lohrum,
Albert, 6000 Frankfurt, DE

⑤6 Für die Beurteilung der Patentfähigkeit
in Betracht gezogene Druckschriften:

DE-AS 24 12 577
DE-OS 31 00 302
DE-OS 30 40 269
DE-OS 24 36 261
DE-OS 23 49 299
US 41 28 456

DE-Buch: Karl Cammann, Springer Verlag, Berlin
Heidelberg New York: Das Arbeiten mit
innenselektiven Elektroden, Zweite, überarbeitete
und erweiterte Aufl., 1977, Kap. 3.3.2-3.3.5;

⑤4 Meßsonde zu potentiometrischer Messung von Ionenkonzentrationen, Verfahren zu deren Herstellung und ihre
Verwendung

DE 3405431 C2

DE 3405431 C2

BEST AVAILABLE COPY

Ust

Fig. 1

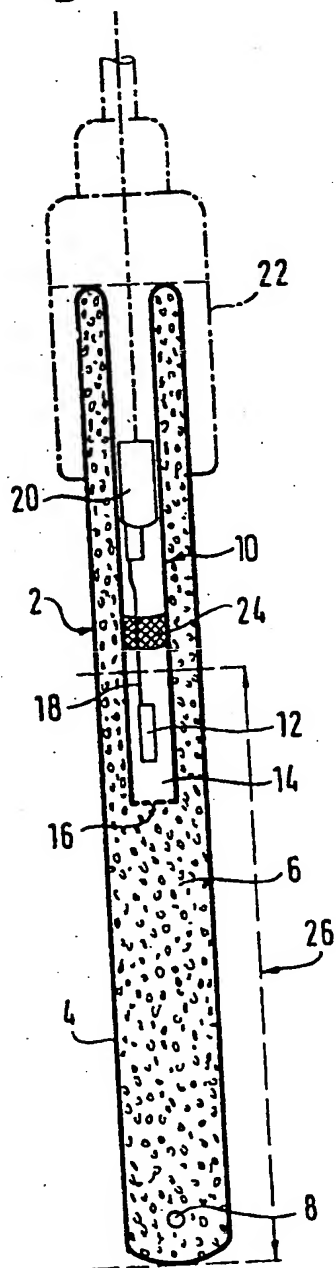


Fig. 2

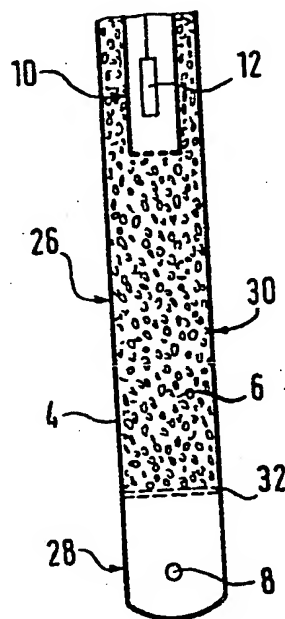
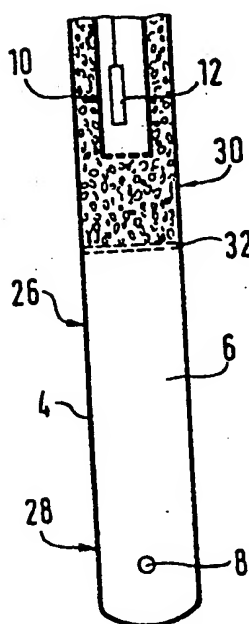


Fig. 3



Patentansprüche

1. Meßsonde zur potentiometrischen Messung von Ionenkonzentrationen mit einem Gehäuse aus elektrisch isolierendem Material, wobei das Gehäuse mindestens einen Hohlraum zur Aufnahme eines Bezugselementes und eines Elektrolyten und mindestens eine Öffnung aufweist, durch die der Elektrolyt mit einer außerhalb des Gehäuses befindlichen Meßlösung in Kontakt gebracht werden kann, und einem ionendurchlässigen, mikroporösen, hochviskosen und mechanisch stabilen Polymer, das den vom Gehäuse umschlossenen Hohlraum ausfüllt, dadurch gekennzeichnet, daß der Elektrolyt (6, 48) eine Suspension von homogen verteilten Partikeln eines Neutralsalzes mit Ionen gleicher Überführungszahl in einer wäßrigen Lösung des Neutralsalzes ist, wobei das Polymer und die Neutralsalzsuspension zusammen ein Gel bilden, das eine Trübung durch die Neutralsalzpartikeln aufweist, und daß das Polymer ein feinteiliges Oxyd enthält und mit Drücken > 10 bar belastbar ist.
2. Meßsonde nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Neutralsalz Kaliumchlorid ist.
3. Meßsonde nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß der Elektrolyt (6, 48) eine Suspension von feinteiligen Kaliumchloridpartikeln in einer wäßrigen oder teilwäßrigen Kaliumchloridlösung ist, wobei die Menge des suspendierten Kaliumchlorids mindestens 30, beispielsweise 30 bis 1500, vorzugsweise 100 bis 800, insbesondere 200 bis 400, Prozent, bezogen auf das Trockengewicht des Polymers, beträgt.
4. Meßsonde nach Anspruch 2 oder 3, dadurch gekennzeichnet, daß das Kaliumchlorid eine Teilchengröße von 0,1 bis 0,5, vorzugsweise 0,03 bis 0,2, insbesondere 0,05 bis 0,15, mm, aufweist.
5. Meßsonde nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das feinteilige Oxyd SiO_2 , Al_2O_3 , TiO_2 , vorzugsweise Kieselgel, ist.
6. Meßsonde nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß das Polymer Kieselgel in einer Menge von 30 bis 1000, vorzugsweise 100 bis 400, insbesondere 200 bis 300, Prozent, bezogen auf das Trockengewicht des Polymers, enthält.
7. Meßsonde nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, daß das Kieselgel eine Teilchengröße im Bereich von 0,01 bis 0,5, vorzugsweise 0,03 bis 0,2, insbesondere 0,05 bis 0,15, mm, aufweist.
8. Meßsonde nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß sie ein den Wasserdampfpartialdruck erniedrigendes Mittel, vorzugsweise Glycerin oder Äthylenglykol, enthält.
9. Meßsonde nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß in dem aus Polymer Neutralsalzsuspension gebildeten Gel ein als Patrone ausgebildetes Bezugselement (10) mit einer Elektrode (12) und einem inneren Bezugselektrolyten (14) untergebracht ist.
10. Meßsonde nach Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, daß das Bezugselement (10) als einseitig offene Patrone mit einem offenen Ende (16) ausgebildet ist und der innere Bezugselektrolyt (14) im Gemisch mit dem gleichen Polymer, wie es Bestandteil des Gels ist, vorliegt.
11. Meßsonde nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß sie als Bezugselektrode (2) ausgebildet ist.

12. Meßsonde nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß sie als Einstabmeßkette (40) ausgebildet ist.

13. Verfahren zur Herstellung der Meßsonde nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man eine wäßrige Lösung eines Neutralsalzes herstellt, diese mit feinteiligen Neutralsalzpartikeln versetzt, die so erhaltene Suspension mit mindestens einem zur Bildung des Polymers erforderlichen Monomer oder Präpolymer vermischt, dem Monomer bzw. Präpolymer ein feinteiliges Oxyd zusetzt, das so erhaltene, in flüssiger Form vorliegende Gemisch in das Gehäuse einbringt und dort bis zum Erreichen einer vorgegebenen Viskosität in an sich bekannter Weise polymerisiert, wobei man für eine homogene Verteilung der Neutralsalzpartikeln in dem bei der Polymerisation gebildeten Gel sorgt.

14. Verfahren nach Anspruch 13, dadurch gekennzeichnet, daß man als Neutralsalz Kaliumchlorid verwendet und dieses in eine Suspension überführt, indem man festes Kaliumchlorid in einer 3-molaren Kaliumchloridlösung suspendiert.

15. Verwendung der Meßsonde nach Anspruch 1 zur Prozeßüberwachung und/oder Prozeßsteuerung.

16. Verwendung nach Anspruch 15, dadurch gekennzeichnet, daß man die Meßsonde bei Drücken bis zu 40 bar einsetzt.

Beschreibung

Die Erfindung betrifft eine Meßsonde zur potentiometrischen Messung von Ionenkonzentrationen gemäß Oberbegriff des Anspruches 1, ein Verfahren zu ihrer Herstellung gemäß Oberbegriff des Anspruches 13 und die Verwendung der Meßsonde zur Prozeßüberwachung und/oder Prozeßsteuerung.

Es sind zahlreiche Meßsonden zur potentiometrischen Messung von Ionenkonzentrationen bzw. Ionenaktivitäten in vielfältiger Ausgestaltung bekannt. Diese sind allgemein mit einem Diaphragma, z. B. einem porösen Keramikstift, ausgestattet, über das ein in der Meßsonde enthaltener, allgemein in flüssiger Form vorliegender Bezugs- und/oder Brückenelektrolyt mit einer Meßlösung in Kontakt gebracht werden kann. Werden derartige Meßsonden insbesondere für die Prozeßüberwachung und/oder Prozeßsteuerung bei mikrobiologischen Verfahren eingesetzt, so können dort auftretende Verschmutzungen des Diaphragmas zu einer Verfälschung der Meßergebnisse führen und große Meßfehler von bis zu 60 mV ergeben. Es ist bekannt, daß die Mehrzahl der falschen Ergebnisse auf diesem Umstand beruht.

Außerdem sind Meßsonden bekannt, die einen gelartigen Elektrolyten enthalten. Da dieser bei den bekannten Meßsonden bereits in gelierter Form in das Sondengehäuse eingebracht wird, sind Hohlräume innerhalb des Gehäuses unvermeidlich, so daß diese Meßsonden allgemein nur mit Drücken bis zu 10 bar belastbar sind.

Aus der DE-OS 31 00 302 ist weiterhin eine zur Analyse von Mikromengen biologischer Flüssigkeiten geeignete Meßsonde bekannt, bei der die zur Probe führende Gehäuseöffnung mit einem eine wäßrige Neutralsalzlösung enthaltenden Gel verschlossen ist, wobei der von dem Gehäuse umschlossene Hohlraum von dieser Salzlösung und/oder dem Gel ganz oder teilweise ausgefüllt ist. Das dabei verwendete Gel weist eine verhältnismäßig niedrige Viskosität und eine verhältnismäßig

hohe Permeabilität für Wasser auf, was einerseits zur Folge hat, daß diese Sonde nur bei konstanten und unkritischen Bedingungen (konstante Temperatur, z. B. 37°C, drucklos) eingesetzt werden kann und für eine industrielle Verwendung, z. B. zur Prozeßüberwachung und/oder Prozeßsteuerung, ungeeignet ist, und andererseits Vorkehrungen erfordert, die es ermöglichen, einer Verarmung des Gels an Neutralsalz aufgrund der hohen Permeabilität für Wasser bei längerem Betrieb entgegenzuwirken, z. B. ein mit einem Vorratsbehälter in Verbindung stehender Kanal, durch den frische Neutralsalzlösung unter Druck zugeführt werden kann.

Weiterhin ist es von Nachteil, daß derartige Meßsonden bei längerem Gebrauch Alterungserscheinungen zeigen, die zu Potentialverschiebungen führen können, welche die Meßgenauigkeit beeinträchtigen. Die Überwachung des Alterungszustandes derartiger Meßsonden ist schwierig und erfordert zahlreiche und umständliche Messungen.

Ein bislang nicht gelöstes Problem bei Meßsonden dieser Gattung besteht darin, daß das Referenzpotential häufig über längere Verwendungsdauer instabil ist und im Regelfall wesentlich abnimmt, was besonders dann eintritt, wenn unter Druckwechsel, unter dem Einfluß von Ultraschall oder in sehr verschmutzten Probelösungen gearbeitet wird.

In der DE-OS 24 36 261 ist ein elektrochemischer Gasdetektor zur Messung von Gasspuren in einem Gasgemisch beschrieben. Bei diesem Gasdetektor wird der zu messende Gasstrom an einer von zwei Elektroden einer Meßzelle vorbeigeführt. Beide Elektroden stehen mit einem organischen Elektrolyten in Kontakt. Die zu messende Gaskomponente verändert das elektrochemische Gleichgewicht an der Elektrode, an der der Gasstrom vorbeigeführt wird. Zwischen den beiden Elektroden wird in einem äußeren Schließungskreis ein meßbarer elektrischer Strom erzeugt, wenn eine solche Veränderung des elektrochemischen Gleichgewichts an der einen Elektrode auftritt. Wesentlich an diesem bekannten elektrochemischen Gasdetektor ist dabei, daß der organische Elektrolyt aus einem wasserfreien organischen Gel besteht. Die Gelbildung kann durch Einwirkung eines wasserfreien organischen Lösungsmittels auf ein synthetisches Polymer vorgenommen werden. Für das Polymer und das Lösungsmittel können beide homöopolare organische Moleküle verwendet werden. Auch kann das Gel zur Einstellung der erwünschten elektrischen Leitfähigkeit mit einem Salz dotiert werden, das in dem organischen Lösungsmittel für das Polymer dissoziiert.

Die Wirkungsweise des aus der DE-OS 24 36 261 bekannten Gasdetektors beruht also auf der Messung von Leitfähigkeitsänderungen, die durch die Reaktion der zu messenden Gasspuren des Gasgemisches an der einen der beiden Elektroden hervorgerufen werden, so daß eine amperometrische Messung vorliegt.

Das Gel kann bei diesem bekannten Gasdetektor mit einem Salz dotiert sein, wobei nur eine minimale Salzmenge eingesetzt wird, die zwischen 0,1 und 0,5% beträgt. Außerdem ist das Salz in dem organischen Lösungsmittel für das Polymer dissoziiert. Mit der Dotierung des Gels mit Salz wird also keine Trübung des Gels hervorgerufen.

Es ist Aufgabe der vorliegenden Erfindung, eine potentiometrische Messungen ermöglichende Meßsonde zu schaffen, die auch bei stark verschmutzten Probelösungen und Drücken oberhalb 10 bar genaue Meßergebnisse zu liefern vermag; außerdem soll ein Verfahren

zur Herstellung dieser Meßsonde angegeben werden.

Diese Aufgabe wird bei einer Meßsonde nach dem Oberbegriff des Patentanspruches 1 erfindungsgemäß durch die in dessen kennzeichnenden Teil enthaltenen Merkmale gelöst. Ein vorteilhaftes Verfahren zur Herstellung der Meßsonde ergibt sich aus dem Patentanspruch 13.

Die Erfindung ermöglicht eine Meßsonde, bei der auf ein Diaphragma verzichtet werden kann, so daß eine hohe Konstanz des Referenzpotentials auch bei stark verschmutzten Probelösungen, bei Druck oder dem Einfluß von Ultraschall in den Probelösungen zu erreichen ist, die mit Drücken wesentlich oberhalb 10 bar belastbar ist und deren Alterungszustand auf einfache Weise ohne Zeitverlust festgelegt werden kann.

Die Meßsonde der angegebenen Art weist gegenüber bekannten Meßsonden zahlreiche Vorteile auf. So wird dadurch, daß das Polymer in situ im Gehäuse der Meßsonde gebildet ist, erreicht, daß eine wesentlich höhere Viskosität des Polymers einstellbar ist als bei nachträglichem Einbringen des Polymers in das Gehäuse. Die hohe Viskosität des Polymers erlaubt aber den Verzicht auf die Verwendung eines Diaphragmas, z. B. eines Keramikstiftes oder einer semipermeablen Membran, zum Abschluß des Gehäuses nach außen. Auf diese Weise werden die bei bekannten Meßsonden auftretenden, die Meßgenauigkeit beeinträchtigenden Diaphragma-Verschmutzungen vermieden. Außerdem wird durch die hohe Viskosität des Polymers und durch den Umstand, daß aufgrund der In-situ-Bildung des Polymers im Gehäuse dessen vollständige Ausfüllung erreicht werden kann, eine hohe Druckfestigkeit erreicht, die eine Belastung mit Drücken oberhalb 10 bar, insbesondere im Bereich bis zu 40 bar gestattet.

Ein weiterer Vorteil der Meßsonde ist darin zu sehen, daß ihr Alterungszustand visuell feststellbar ist und laufend ohne zusätzliche umständliche Messungen überwacht werden kann. Diese Möglichkeit beruht auf dem Umstand, daß der Elektrolyt in Form einer Suspension von homogen verteilten Partikeln eines Neutralsalzes mit Ionen gleicher Überföhrungszahl in einer wäßrigen Lösung dieses Salzes vorliegt, wobei die feinverteilten Partikeln des Neutralsalzes eine Trübung des Polymers, in dem sie eingeschlossen sind, hervorrufen. Diese Trübung nimmt mit fortschreitender Alterung ab, da die feinverteilten Neutralsalzpartikeln laufend in Lösung gehen, bis im Endzustand eine Lösung mit wesentlich geringerer Trübung vorliegt. Zwischen dem im ursprünglichen Zustand vorliegenden ersten Bereich, in dem die feinteiligen Neutralsalzpartikeln homogen suspendiert sind, und einem zweiten Bereich, in dem die Neutralsalzpartikeln in Lösung gegangen sind, kommt es zur Ausbildung einer deutlich sichtbaren Phasengrenze, deren Fortschreiten beobachtet werden kann. Aus der Lage der Phasengrenze und ihre Wanderungsgeschwindigkeit kann auf den Alterungszustand und die Geschwindigkeit der Alterung geschlossen werden.

Bevorzugte Ausgestaltungen der Meßsonde sind in den Patentansprüchen 2 bis 12 umschrieben.

Besonders gute Ergebnisse hinsichtlich der Porengröße, der Viskosität des Polymers und seiner Fähigkeit, den in Form einer Suspension vorliegenden Elektrolyten einzuschließen und eine vorteilhafte Diffusionsrate zu gewährleisten, werden mit einem Polymer gemäß dem Patentanspruch 5 erhalten, insbesondere aber durch die Ausgestaltungen gemäß den Patentansprüchen 5 bis 7.

Durch den Gehalt an feinteiligen Oxyden gemäß Pa-

tentanspruch 5, insbesondere von Kieselgel in der in Patentanspruch 6 angegebenen Menge und mit der in Patentanspruch 7 angegebenen Teilchengröße, läßt sich eine besonders hohe Viskosität und Elastizität des aus Polymer und Elektrolyt gebildeten Gels erreichen.

Die feinteiligen Oxyde bewirken nicht nur eine signifikante Erhöhung der Viskosität, sondern gleichzeitig eine merkliche Verbesserung der mechanischen Festigkeit. Außerdem wirken die genannten Oxyde gleichzeitig als Adsorptionsmittel für Fremdionen.

Besonders vielseitige Einsatzmöglichkeiten der Meßsonde gestatten Elektrolytzusammensetzungen entsprechend den Patentansprüchen 2 bis 4 und 6.

Durch den Gehalt an einem den Wasserdampfpartialdruck erniedrigenden Mittel gemäß Anspruch 8, wobei Glycerin besonders bevorzugt ist, wird auch bei längerer ungeschützter Lagerung der Meßsonde ein Austrocknen verhindert.

Ein besonders vorteilhafter und leicht zu realisierender Aufbau der Meßsonde ist in den Patentansprüchen 9 und 10 umschrieben, wobei die Meßsonde sowohl gemäß Patentanspruch 11 als Bezugselektrode oder gemäß Patentanspruch 12 als Einstabmeßkette ausgebildet sein kann. Im letzteren Fall können sowohl der Bezugselektrolyt als auch der Brückenelektrolyt in Form eines Gels, wie beschrieben, vorliegen.

Das im kennzeichnenden Teil des Patentanspruches 13 beschriebene Herstellungsverfahren ermöglicht eine einfache, mit geringem Zeit- und Kostenaufwand durchzuführende Herstellung der Meßsonde. Dieses Verfahren bietet den Vorteil, daß die Viskosität des aus Polymer und Neutralsalzsuspension gebildeten Gels entsprechend den gestellten Anforderungen exakt eingestellt werden kann und daß außerdem die Bildung unerwünschter Hohlräume, die bei Druckbelastung zu einer Zerstörung der Meßsonde führen können, unterbunden werden kann. Außerdem lassen sich durch geeignete Wahl der zur Bildung des Polymers erforderlichen Monomere und/oder Präpolymere die Porengröße des Polymers und damit dessen Diffusionsverhalten einwandfrei steuern.

Eine bevorzugte Ausführungsform dieses Verfahrens ist im Patentanspruch 14 umschrieben, der eine bevorzugte Elektrolytkombination beinhaltet.

Die Meßsonde der eingangs erwähnten Art kann zur Prozeßüberwachung und/oder Prozeßsteuerung verwendet werden, wobei ihr Aufbau einen Einsatz bei Drücken bis zu 40 bar erlaubt. Durch die Möglichkeit, den Alterungszustand der Meßsonde auf einfache Weise laufend zu überwachen, wird außerdem eine hohe Meßgenauigkeit auch bei langdauerndem Einsatz erreicht.

Ausführungsbeispiele der Erfindung werden nachfolgend anhand der Zeichnungen beschrieben, dabei zeigt

Fig. 1 eine als Bezugselektrode ausgebildete Meßsonde im Längsschnitt,

Fig. 2 einen Teilabschnitt der Meßsonde der Fig. 1 in einem ersten Alterungszustand,

Fig. 3 einen Teilabschnitt der Meßsonde der Fig. 1 in einem zweiten Alterungszustand,

Fig. 4 eine als Einstabmeßkette ausgebildete Meßsonde in verkürzter Darstellung im Längsschnitt,

Fig. 5 eine Meßsonde mit verlängerter Diffusionsstrecke in schematischer Darstellung im Längsschnitt.

Fig. 1 zeigt eine als Bezugselektrode ausgebildete Meßsonde 2 mit einem Gehäuse 4 aus elektrisch isolierendem Material, beispielsweise Glas oder Kunststoff, z. B. Polyäthylen. Das Gehäuse 4 dient zur Aufnahme

eines Bezugselektrolyten 6, der über mindestens eine Öffnung 8 beim Eintauchen der Meßsonde 2 in eine in der Figur nicht dargestellte Meßlösung mit dieser in Kontakt gebracht werden kann. Der Bezugselektrolyt 6 liegt in Form eines, ein feinteiliges Oxyd, insbesondere Kieselgel, enthaltenden, ionendurchlässigen mikroporösen Gels mit hoher Viskosität, z. B. 10 000 cP, vor, und ist vorzugsweise ein Copolymer von Acrylamid und N,N'-Methylen-bis-acrylamid, in dessen Poren eine Suspension feinteiliger Partikeln eines Neutralsalzes mit Ionen gleicher Überföhrungszahl in einer Lösung dieses Salzes eingeschlossen ist, wobei das Neutralsalz bevorzugt Kaliumchlorid ist. Aufgrund der suspendierten feinteiligen Neutralsalzpartikeln zeigt der gelartige Bezugselektrolyt 6 eine gleichmäßige Trübung und somit ein milchiges Aussehen.

Der Bezugselektrolyt 6 umgibt ein als einseitig offene Patrone ausgebildetes Bezugselement 10, das ebenfalls im Gehäuse 4 untergebracht ist. Das Bezugselement 10 enthält eine Elektrode 12 mit bekanntem Potential, beispielsweise eine Ag/AgCl-Elektrode, die durch einen in eine KCl-Lösung als innerem Bezugselektrolyten 14 eintauchenden chlorierten Silberdraht gebildet ist. Um ein Ausfließen des inneren Bezugselektrolyten 14 am offenen Ende 16 des Bezugselementes 10 zu verhindern, ist er in die Poren eines ionendurchlässigen mikroporösen Polymers, vorzugsweise desselben wie im Falle des Bezugselektrolyten 6, eingeschlossen. In dem dem offenen Ende 16 gegenüberliegenden Teil des Bezugselementes 10 ist ein über eine drahtförmige Zuleitung 18, z. B. einen Platindraht, mit der Elektrode 12 verbundener Steckkontakt 20 vorgesehen, über den eine Verbindung mit im Kopfteil 22 oder außerhalb des Gehäuses 4 angeordneten Anschlußelementen hergestellt werden kann. Außerdem ist innerhalb des Bezugselementes 10 eine Dichtung 24, z. B. eine Glas- oder Kunststoffdichtung, vorgesehen, durch die eine Berührung des Steckkontaktes 20 mit dem inneren Bezugselektrolyten 14 verhindert wird.

Die Meßsonde 2 wird bevorzugt hergestellt, indem man das Bezugselement 10 in das Gehäuse 4 einbringt, dieses evakuiert und anschließend eine Mischung von zur Bildung Polymers bestimmten Monomeren und/oder Präpolymeren und gegebenenfalls Polymerisations- und/oder Vernetzungskatalysatoren und einer Neutralsalzsuspension, wie sie durch homogenes Verteilen feinteiliger Neutralsalzpartikeln in einer Lösung des Neutralsalzes erhalten wird, in das Gehäuse einsaugt und dort zur Polymerisation und gegebenenfalls Vernetzung bringt. Man verwendet hierzu vorzugsweise ein Gemisch aus Acrylamid und N,N'-Methylen-bis-Acrylamid, wobei der Anteil des N,N'-Methylen-bis-Acrylamids 1 bis 5 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht des Gemisches, beträgt, und fügt diesem Gemisch einen oder mehrere Polymerisationskatalysatoren hinzu. Für die Polymerisation auf chemischem Wege werden $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ und $(\text{CH}_3)_2\text{N}-(\text{CH}_2)_2-\text{N}(\text{CH}_3)_2$, die vorteilhafterweise zusammen eingesetzt werden, und für die Photopolymerisation Riboflavin und $(\text{CH}_3)_2\text{N}-(\text{CH}_2)_2-\text{N}(\text{CH}_3)_2$, die ebenfalls vorteilhafterweise zusammen eingesetzt werden, bevorzugt. Bei Verwendung des beschriebenen Gemisches erhält man ein Copolymer von Acrylamid und N,N'-Methylen-bis-Acrylamid, das eine Netzstruktur aufweist und hinsichtlich seines Diffusionsverhaltens seiner Stabilität und seiner Viskosität besonders vorteilhafte Eigenschaften aufweist.

Die vorteilhaften Eigenschaften des Gels werden

T
↓
Fertig

noch weiter verbessert, wenn man ein feinteiliges Oxyd oder Oxydgemisch, z. B. SiO_2 , Al_2O_3 , TiO_2 , zusetzt. Besonders geeignet ist hierfür Kieselgel, das nicht nur eine Erhöhung der Viskosität und Elastizität, sondern gleichzeitig eine signifikante Verbesserung der mechanischen Festigkeit bewirkt. Außerdem wirken die genannten Oxyde als Adsorptionsmittel für aus der Meßlösung eindringende Fremdionen.

Zu αcm in flüssiger Form vorliegenden Gemisch aus Monomeren und/oder Präpolymeren, Vernetzungskatalysator und Kieselgel fügt man dann die Neutralsalzsuspension, vorzugsweise eine Suspension von feinteiligen KCl-Partikeln in einer wäßrigen 3-molaren Kaliumchloridlösung hinzu. Die Teilchengröße der KCl-Partikeln beträgt vorzugsweise 0,03 bis 0,2, insbesondere 0,05 bis 0,15 mm. Die Menge des Kaliumchlorids wird zweckmäßigerweise so bemessen, daß der KCl-Gehalt des fertigen Polymers mindestens 30, beispielsweise 30 bis 1500, vorzugsweise 100 bis 800 und insbesondere 200 bis 400 Prozent, bezogen auf das Trockengewicht des Polymers enthält.

Diese Mischung ergibt nach beendeter Polymerisation ein hochviskoses, mikroporöses Gel. Das Gel zeichnet sich durch eine sehr gute mechanische Festigkeit und durch eine vernachlässigbar kleine Permeabilität für Wasser aus. Letztere verhindert eine Verarmung des Gels an KCl auch bei längerem Betrieb.

Um ein Austrocknen des Gels auch bei längerer ungeschützter Lagerung zu verhindern, kann dem zur Bildung des Gels bestimmten Gemisch ein den Wasserdampfpartialdruck herabsetzendes Mittel zugesetzt werden. Hierfür eignen sich beispielsweise Glycerin, Äthylenglykol und ähnliche Verbindungen, wobei Glycerin bevorzugt ist.

Da das Gel in situ im Gehäuse 4 erzeugt wird, kann einerseits eine vollständige Ausfüllung des Gehäuses erreicht und eine Viskosität eingestellt werden, die beim nachträglichen Einfüllen des den Bezugselektrolyten 6 bildenden Gemisches nicht erreicht werden könnte. Die hohe Viskosität des Bezugselektrolyten 6 bringt den Vorteil, daß auf ein Diaphragma zum Verschuß der Öffnung 8 verzichtet werden kann. Durch die vollständige Ausfüllung des Gehäuses mit dem Bezugselektrolyten 6 wird eine hohe Druckstabilität erreicht, so daß die Meßsonde mit Drücken bis zu 40 bar belastbar ist.

Die im gelartigen Bezugselektrolyten 6 suspendierten feinteiligen Neutralsalzpartikeln sind die Ursache für eine gleichmäßige Trübung dieses Elektrolyten, die sich im ursprünglichen Zustand über die ganze Länge des vom Bezugselektrolyten 6 ausgefüllten Gehäuses 4 erstreckt. Diese Trübung, deren Stärke von der Konzentration und/oder der Teilchengröße der suspendierten Neutralsalzpartikel abhängt, kann mit bloßem Auge beobachtet werden.

Mit fortschreitender Alterung findet ein zunehmendes "In-Lösung-Gehen" der im gelartigen Bezugselektrolyten 6 suspendierten Neutralsalzpartikeln statt, wodurch allmählich eine Lösung mit wesentlich geringerer Trübung, die auf dem suspendierten Kieselgel beruht, entsteht. Dieser Vorgang wird durch ein weitgehendes Verschwinden der Trübung angezeigt, wobei in dem Teil des gelartigen Bezugselektrolyten 6, in dem alle Neutralsalzpartikeln in Lösung gegangen sind, die durch die Neutralsalzpartikeln hervorgerufene Trübung gänzlich verschwunden und nur noch die durch das Kieselgel bewirkte schwache Trübung feststellbar ist. Für die Beobachtung ist dabei insbesondere der Teilabschnitt 26 der Meßsonde 2 geeignet.

Die Fig. 2 und 3 zeigen den Teilabschnitt 26 der in Fig. 1 dargestellten Meßsonde 2 in verschiedenen Alterungszuständen, wobei Fig. 2 ein früheres Stadium und Fig. 3 ein fortgeschritteneres Stadium der Alterung zeigt.

Aus Fig. 2 geht hervor, daß der Bezugselektrolyt 6 in einem der Öffnung 8 des Gehäuses 4 benachbarten ersten Teilbereich 28 nur eine schwache, im Vergleich zur ursprünglichen wesentlich geringere Trübung aufweist. Dieser Teilbereich ist durchscheinend, woraus folgt, daß der Bezugselektrolyt 6 im Teilbereich 28 frei von suspendierten Neutralsalzpartikeln ist. Demgegenüber weist der Bezugselektrolyt 6 in einem dem Bezugselement 10 benachbarten zweiten Teilbereich 30 die ursprüngliche Trübung aufgrund der vorhandenen Neutralsalzpartikeln auf. Zwischen dem ersten Teilbereich 28 und dem zweiten Teilbereich 30 befindet sich eine deutlich sichtbare Phasengrenze 32, die ohne Schwierigkeiten visuell exakt beobachtet werden kann. In dem in dieser Figur dargestellten frühen Stadium ist der erste Teilbereich 28 klein im Vergleich zum zweiten Teilbereich 30, d. h. die Phasengrenze 32 befindet sich in der Nähe der Öffnung 8.

Fig. 3 zeigt, daß in dem dort dargestellten fortgeschrittenen Stadium der Alterung die Phasengrenze 32 weit in Richtung des Bezugselementes 10 verschoben ist, so daß der von suspendierten Neutralsalzpartikeln freie erste Teilbereich 28 groß ist im Vergleich zum zweiten, suspendierten Neutralsalzpartikeln enthaltenden Teilbereich 30.

Da die Phasengrenze 32 deutlich sichtbar ist, kann ihre Wanderung in Richtung des Bezugselementes 10 ohne Schwierigkeiten visuell verfolgt werden. Da aus der Lage der Phasengrenze 32 auf den Alterungszustand des Bezugselektrolyten 6 in der Meßsonde 2 geschlossen werden kann und der Zusammenhang zwischen Alterungszustand und einer damit verbundenen Potentialverschiebung bekannt ist, können bei Annäherung der Phasengrenze 32 an das Bezugselement 10 möglicherweise auftretende Potentialverschiebungen von einem Benutzer leicht erkannt und entsprechende Gegenmaßnahmen rechtzeitig eingeleitet werden, ohne daß vorhergehende umständliche Messungen durchgeführt werden müssen. Eine zeitliche Verschiebung zwischen der Annäherung der Phasengrenze 32 an das Bezugselement 10 und dem Eintreten einer Potentialverschiebung kann von einem Benutzer jederzeit rechnerisch oder durch Versuche ermittelt werden.

Fig. 4 zeigt eine als Einstabmeßkette ausgebildete Meßsonde 40 mit einem Gehäuse 42 aus elektrisch isolierendem Material, z. B. Glas oder Kunststoff, wie Polyäthyl. Das Gehäuse 42 weist mindestens eine Öffnung 44 auf, durch die ein in einem an die Wandung des Gehäuses 46 anschließenden Ringraum 46 befindlicher Bezugselektrolyt 48 beim Eintauchen in eine Meßlösung mit dieser in Berührung gebracht werden kann. Im Ringraum 46 ist außerdem ein Bezugselement 50 untergebracht, dessen Aufbau demjenigen des Bezugselementes 10 in Fig. 1 entspricht. Der Ringraum 46 umgibt einen Innenraum 52, in dem eine Ableitelektrode 54, z. B. ein Silber-Draht, angeordnet ist. Die über eine Leitung 56, z. B. einem Platindraht, mit einem Kontaktelement 58 verbundene Ableitelektrode 54 ist von einem Innenpuffer 60 umgeben. Um einen Ionenaustausch zwischen dem Innenpuffer 60 mit einer Meßlösung beim Eintauchen in diese zu erreichen, ist der untere Teil des Innenraumes 52 mit einer ionensensitiven Membran 62, z. B. einer Glasmembran, versehen. Außerdem befindet

sich im Innenraum 52 in der Nähe des Kontaktelementes 58 eine Dichtung 64, mit deren Hilfe verhindert werden kann, daß der Innenpuffer 60 mit dem Kontaktelement 58 und gegebenenfalls mit im Kopfteil 66 der Meßsonde 40 oder außerhalb des Gehäuses 42 angeordneten Anschlußelementen in Berührung kommt.

Die Herstellung der Meßsonde 40 kann in analoger Weise wie diejenige der Meßsonde 2 erfolgen. Die Funktionsweise der Meßsonde 40 ist insbesondere bezüglich der Überwachung des Alterungszustandes derjenigen der Meßsonde 2 analog.

Fig. 5 zeigt eine schematische Darstellung einer Meßsonde 70 mit stark verlängerter Diffusionsstrecke. Die Meßsonde 70 weist ein Gehäuse 72 aus elektrisch isolierendem Material, beispielsweise Glas oder Kunststoff, z. B. Polyäthylen, auf. Im Inneren des Gehäuses 72 ist eine als Patrone ausgebildete Bezugselektrode 74, deren Aufbau der Meßsonde 2 entspricht und die ein rohrförmiges Gehäuse 76 aufweist, das dem Gehäuse 4 der Meßsonde 2 entspricht, mit der Ausnahme, daß das rohrförmige Gehäuse 76 an seinem unteren Ende 78 geschlossen, d. h. keine Öffnung aufweist, und an seinem oberen Ende 80 offen ist. Im Inneren der Bezugselektrode 74 ist eine innere Bezugselektrode 82, z. B. eine Ag/AgCl-Elektrode, untergebracht, die über eine Leitung 84, z. B. einen Pt-Draht, mit im Kopfteil 86 des Gehäuses 72 oder außerhalb angeordneten Anschlußelementen verbunden werden kann. Die Bezugselektrode 74 ist vollständig von einem gelierten Elektrolyten 88, der das Gehäuse 72 vollständig ausfüllt, umgeben. Die Zusammensetzung des Elektrolyten 88 ist gleich derjenigen des Elektrolyten in der Bezugselektrode 74 und entspricht beispielsweise derjenigen des Bezugselektrolyten 6. Über eine am unteren Ende 90 des Gehäuses 72 angeordnete Öffnung 92 kann der Elektrolyt 88 beim Eintauchen der Meßsonde 70 in eine in der Figur nicht dargestellte Meßlösung mit dieser in Kontakt gebracht werden.

Aus der Fig. 5 ist ersichtlich, daß die Diffusionsstrecke, d. h. die Weglänge von der Öffnung 92 bis zur inneren Bezugselektrode 82 im Vergleich zu derjenigen bei der Meßsonde 2 in Fig. 1 erheblich verlängert ist. Sie erstreckt sich von der Öffnung 92 bis zum oberen Ende 80 des rohrförmigen Gehäuses 76 und von dort bis zur inneren Bezugselektrode 82. Mit fortschreitender Alterung wandert die Phasengrenze zwischen der nur schwach getrübbten Lösung, in der alle Neutralsalzpartikel gelöst sind, und der Suspension, die durch die darin suspendierten Neutralsalzpartikeln eine Trübung aufweist, zunächst von der Öffnung 92 bis zum oberen Ende 80 des rohrförmigen Gehäuses 76 und dann innerhalb des rohrförmigen Gehäuses 76 bis zur inneren Bezugselektrode 82. Erst wenn die Phasengrenze die innere Bezugselektrode 82 erreicht hat, beginnt die Spannung der Bezugselektrode zu driften. Daraus folgt, daß diese Ausgestaltung gegenüber der in Fig. 1 dargestellten eine erheblich längere Lebensdauer besitzt.

Beispiel

Eine erste wäßrige Lösung wurde aus 40 g Acrylamid, 2,75 g Äthylen-bis-(acrylamid) und 0,23 ml N,N,N',N'-Tetramethyläthylendiamin in 200 ml 3 mol/l Kaliumchloridlösung hergestellt.

Eine zweite Lösung wurde aus 0,14 g Ammoniumsulfat in 200 ml 3 mol/l Kaliumchloridlösung hergestellt. Beide Lösungen wurden mit Hilfe eines Magnetrührers gerührt, bis vollständige homogene Lösungen erhalten

wurden.

Die erste Lösung wurde mit einer Wasserstrahlpumpe entgast, sodann wurde in einem ausreichend großen Becherglas die beiden Lösungen miteinander vereinigt. Sofort wurden zu dieser Lösung 120 g festes Kaliumchlorid einer Teilchengröße kleiner als 0,1 mm und 120 g feinteiliges Kieselgel zugesetzt. Die Gesamtmischung wurde zu einer homogenen Paste sorgfältig durchgemischt, 15 Elektroden wurden in diese Paste hineingestellt, dann wurde 3 Minuten in einem Exsikkator abgesaugt.

Danach wurde der Exsikkator langsam belüftet, wobei die Paste in die Elektroden hineingesaugt wurde. Die Elektroden blieben bis zum Auspolymerisieren im Becherglas stehen und waren dann fertig zur Weiterbearbeitung. Die Topfzeit des Polymers betrug ca. 20 Minuten.

So hergestellte Elektroden wurden mit entsprechend hergestellten Elektroden verglichen, bei denen dem Polymer kein Kieselgel und kein festes KCl zugesetzt worden war.

1. Druckwechselbeständigkeit

Durch eine pneumatische Impulsschaltung wurden die Elektroden abwechselnd 15 Minuten unter einem Druck von etwa 6 bar gesetzt und 15 Minuten entspannt. Der Versuch wurde bei Umgebungstemperatur mit 400 Zyklen durchgeführt. Die Elektroden tauchten in eine Mischung aus Bohremulsion und Redoxpuffer im Verhältnis 1 : 1 ein. Dieser Mischung waren 10% Kaliumdichromat zugegeben worden. Dieses tatsächlichen Verhältnissen in der Industrie entsprechende Gemisch ist jedem Bezugssystem sehr abträglich.

Die Bezugsspannung wurde vor und nach dem Versuch in verschiedenen Pufferlösungen sowie in einer Lösung von 3 Mol KCl je Liter gegen eine Hg/Hg₂Cl₂-Bezugselektrode gemessen.

	Elektrode ohne Kieselgel + KCl		Elektrode mit Kieselgel + KCl	
	vor (mV)	nach (mV)	vor (mV)	nach (mV)
pH 4,01	-33,9	-21,5	-42,5	-41,7
pH 7,00	-33,1	-22,1	-40,9	-41,6
pH 9,21	-33,2	-24,1	-42,0	-43,3
KCl	-33,1	-16,9	-41,5	-40,4

Es ist ersichtlich, daß die Elektrode mit Kieselgel und KCl im organischen Polymer während der Versuchsdauer eine nahezu konstante Bezugsspannung besaß, während bei der Vergleichselektrode die Bezugsspannung erheblich abgesunken war.

2. Beständigkeit gegen Ultraschalleinfluß

In diesem Versuch wurden die gleichen Vergleichselektroden verwendet. Diese tauchten in Wasser ein und wurden kontinuierlich Ultraschall ausgesetzt. Der Versuch wurde wiederum bei Umgebungstemperatur, und zwar während zwei Monaten, durchgeführt. Als Medium wurde Trinkwasser verwendet. Die Bezugsspannung wurde vor und nach dem Versuch in verschiedenen Pufferlösungen sowie einer wäßrigen Lösung von 3 Mol KCl je Liter gemessen.

Pufferlösung	Bezugsspannung				5
	Elektrode ohne Kieselgel + KCl		Elektrode mit Kieselgel + KCl		
	vor (mV)	nach (mV)	vor (mV)	nach (mV)	
pH 4,01	-34,8	-20,9	-41,9	-41,0	10
pH 7,00	-34,2	-20,0	-41,1	-40,3	
pH 9,21	-33,9	-18,5	-42,5	-41,2	
KCl	-34,1	-19,5	-41,1	-40,7	

Wiederum ist ersichtlich, daß unter der Einwirkung von Ultraschall bei der Vergleichselektrode die Bezugsspannung in der Versuchszeit von zwei Monaten stark abnahm, während die Bezugsspannung bei der erfindungsgemäßen Meßsonde nahezu konstant blieb.

3. Beständigkeit gegen stark verschmutzte Lösungen 20

In einem weiteren Versuch wurde als Medium ein Abwasser aus der Papierindustrie mit geringen Sulfidkonzentrationen (mit Wasser 1 : 1 verdünnt) verwendet. Die Elektroden tauchten in das Medium ein und wurden kontinuierlich Ultraschall ausgesetzt. Die Versuchsdauer betrug zwei Monate. Die Versuchstemperatur lag bei Umgebungstemperatur.

Pufferlösung	Bezugsspannung				30
	Elektrode ohne Kieselgel + KCl		Elektrode mit Kieselgel + KCl		
	vor (mV)	nach (mV)	vor (mV)	nach (mV)	
pH 4,01	-32,9	-39,3	-41,7	-40,8	35
pH 7,00	-32,2	-37,4	-41,1	-40,5	
pH 9,21	-31,5	-44,0	-42,0	-41,0	
KCl	-31,5	-10,4	-41,0	-41,9	

Es ist ersichtlich, daß bei diesen Versuchsbedingungen die Bezugsspannung bei der Vergleichselektrode stark schwankte und teils zunahm, teils abnahm. Dieser Sachverhalt ist ein typisches Merkmal für einen verschmutzten Übergang zwischen Bezugselektrolyt und Meßlösung. Bei der erfindungsgemäßen Meßsonde dagegen blieb die Bezugsspannung wieder nahezu konstant.

Hierzu 2 Blatt Zeichnungen

Fig. 4

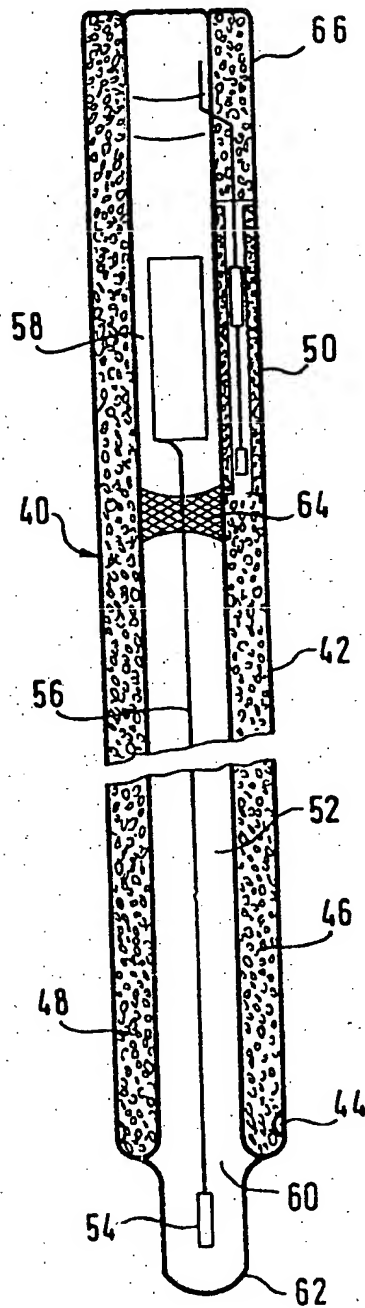
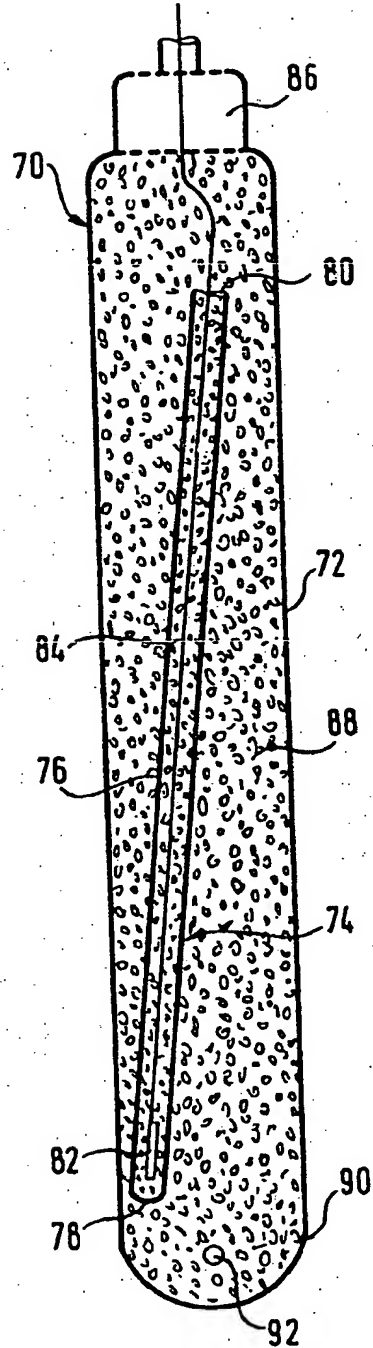


Fig. 5



BLANK PAGE

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☒ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☐ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☒ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☐ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☒ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.

BLANK PAGE